

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月15日

出 願 番 号

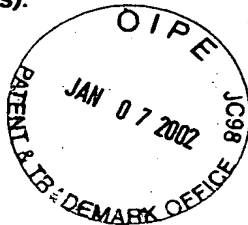
Application Number:

平成11年特許願第356436号

出 願 人

Applicant(s):

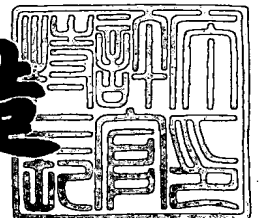
日産自動車株式会社



2000年 9月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3070168

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-00619

【提出日】 平成11年12月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/20

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システム

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会
社内

 【氏名】 山本 伸司

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会
社内

 【氏名】 平本 純章

【特許出願人】

 【識別番号】 000003997

 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

 【代表者】 ▲塙▼ 義一

【代理人】

 【識別番号】 100102141

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 的場 基憲

 【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 061067

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システム

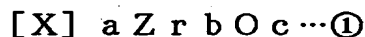
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属元素を含有し、

内燃機関から排出される排気ガス中の、低分子量飽和炭化水素を主成分とする炭化水素類及び水から水素を生成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 炭化水素類及び／又は一酸化炭素を選択酸化する選択酸化成分と、上記炭化水素類及び水から水素を生成する水素生成成分とを含有することを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

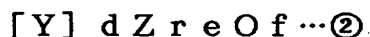
【請求項 3】 ロジウムとジルコニウム酸化物を含有し、このジルコニウム酸化物がアルカリ土類金属を含み、次式①



(式中の X は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、a 及び b は、原子比率、c は、X 及び Z r の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす) で表される組成を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 パラジウムとセリウム酸化物を含有し、このセリウム酸化物に、全パラジウム量の 20～80% が担持されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 白金とジルコニウム酸化物を含有し、このジルコニウム酸化物がチタン、アルミニウム、タンゲステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含み、次式②



(式中、Y は、チタン、アルミニウム、タンゲステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、d 及び e は、原子比率、f は、Y 及び Z r の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $d = 0.01 \sim 0.5$ 、 $e = 0.5 \sim 0.99$ 、 $d + e = 1$ を満たす) で表される組成を有し、全白金

量の 1 0 ~ 3 0 重量%が上記ジルコニウム酸化物に担持されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 白金、パラジウム及び固体酸性酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】 白金及びパラジウムの 5 0 重量%以上が、上記固体酸性酸化物と同一領域内で混在していることを特徴とする請求項 6 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】 白金及びパラジウムとの含有量比 (P t / P d) が、重量比で 0 . 0 1 ~ 1 であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 9】 白金及びパラジウムが上記固体酸性酸化物に 5 重量%以上の割合で担持されていることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 1 0】 上記固体酸性酸化物が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも 2 種以上の元素の組み合わせに係る複合酸化物であることを特徴とする請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 1 1】 白金及びパラジウムのうち、上記固体酸性酸化物に担持されていない白金及びパラジウムが、同一の担持材料に担持されていることを特徴とする請求項 6 ~ 1 0 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 1 2】 内燃機関の排気ガス通路の上流側に、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒を配置し、

その下流側に、少なくとも水素を還元剤として窒素酸化物を浄化する N O x 浄化触媒を配置して成ることを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項 1 3】 上記 N O x 浄化触媒の入口ガスが、次式③

$$\text{水素量} / \text{全還元剤量} \geq 0 . 3 \cdots \textcircled{3}$$

で表されるガス組成を満足するように制御されることを特徴とする請求項 1 2 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 4】 上記内燃機関の排気ガス中に、上記低分子量飽和炭化水素

が 0. 0 1 ~ 1 5 容量%の割合で含まれることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 記載の排気ガス浄化用システム。

【請求項 1 5】 上記排気ガス浄化用触媒を通過する上記内燃機関の排気ガスの線速度が、0. 1 ~ 0. 5 c m / s e c. であることを特徴とする請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 6】 上記排気ガス浄化用触媒が、A / F をストイキ又はリッチに一定時間変動制御することを特徴とする請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用システム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システムに係り、更に詳細には、内燃機関から排出される排気ガス中の有害成分である炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）を除去し、特に酸素を過剰に含む排気ガス中の NO_x を高効率で浄化する触媒及びシステムに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる CO、HC、NO_x 等を浄化する触媒として、理論空燃比で働く三元触媒を用いる排気浄化システムや、あるいは、三元触媒では浄化が困難なリーン領域の窒素酸化物の浄化方法として、還元剤を供給して直接的に NO_x 還元処理をする方法や、また、特許掲載第 2 6 0 0 4 2 9 号公報で開示されているような、排気ガスが酸素過剰の時に NO_x を吸収させ、NO_x 吸収剤に流入する排気ガス中の酸素の濃度を低下させて吸収させた NO_x を放出させ、浄化処理するという浄化システムが用いられている。

【0 0 0 3】

その中でも例えば、還元剤として特に水素を供給し NO_x 浄化に利用するシステムの例として、特開平 5 - 1 0 6 4 3 0 号公報、特開平 6 - 2 7 2 5 3 8 号公報、特開平 1 0 - 2 2 5 6 3 6 公報に開示されているものがある。

特開平5-106430号公報には、 NO_x を直接還元する触媒装置の入口側に、メタノール、LPG、天然ガス等の化石燃料の一部を改質触媒コンバータに導き、 H_2 を生成する水素発生装置を設け、排気系の比較的低温である雰囲気（消音装置付近：150～300℃）において供給された H_2 と NO_x を反応させることを特徴とする排気ガス浄化システムが開示されている。

【0004】

また、特開平6-272538号公報には、排ガス流路の上流側に設置された酸化触媒と、その下流に設置されたアルミナまたはゼオライトにアルカリ金属、希土類金属及びアルカリ土類金属のうちの少なくとも1種と白金とを担持した還元触媒と、還元触媒入口に水素ガスを間欠的に供給する水素供給手段とを有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0005】

更に、特開平10-225636号公報には、Rhを担持した粉末とPtと NO_x 吸蔵材を担持した粉末を混在させて成る排気ガス浄化用触媒において、更に炭化水素吸着材を設け、吸着した炭化水素と排ガス中に含まれる H_2O とがRh上で反応して生成された H_2 を、近傍に存在させた NO_x 吸蔵材に吸蔵された NO_x の浄化に利用することを特徴とする排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公報中に開示された浄化方法では、 H_2 供給装置を設置しなければならず、排気システムが複雑化・大型化するという課題があった。

また、特開平8-10574号公報に開示されているように、水素を還元剤として作用させるには、排気ガス温度を250℃以下にしなければ窒素酸化物を有効に還元できず、実際の排気ガス浄化では、暖気後温度が300℃以上となる領域がほとんどであり、従来のシステムでは十分に NO_x を還元することができないという課題があった。

【0007】

更にまた、より一層排気成分残存率を低減させようとした場合、 NO_x を脱離浄化する時に還元剤としてHC及びCOを消費するために、 NO_x 浄化触媒に

、 NO_x の浄化のための還元剤としてHC及びCOを供給してやる必要がある。このため、 NO_x 以外のHC及びCO成分を十分に浄化するためには、 NO_x 浄化触媒での NO_x 浄化反応で消費されずに残ったHC及びCOを、 NO_x 浄化触媒上で同時に酸化反応させて浄化させるか、または、 NO_x 浄化触媒の後段に三元触媒を配置して浄化する必要がある。

しかし、このような触媒システムでは、HC及びCOを浄化する触媒が排気流路の後段に配置されるため、十分なHC及びCOの浄化性能が得られないという課題がある。

【0008】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、HC及びCOの浄化効率を十分に高め、特に酸素を過剰に含む排気ガス中の NO_x を高効率で浄化する排気ガス浄化用触媒及びそのシステムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、排気ガス浄化用触媒において、排気ガス中の低分子量飽和炭化水素と水から水素を生成し、また排気ガス中の水素の消費を抑制することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属元素を含有し、

内燃機関から排出される排気ガス中の、低分子量飽和炭化水素を主成分とする炭化水素類及び水から水素を生成することを特徴とする。

【0011】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、炭化水素類及び／又は一酸化炭素を選択酸化する選択酸化成分と、上記炭化水素類及び水から水素を生成する水素生成成分とを含有することを特徴とする。

【0012】

更に、本発明に排気ガス浄化用触媒の好適形態は、ロジウムとジルコニウム酸化物を含有し、このジルコニウム酸化物がアルカリ土類金属を含み、次式①



(式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、a及びbは、原子比率、cは、X及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす)で表される組成を有することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の排気ガス浄化用触媒について詳細に説明する。

上述の如く、本発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出される排気ガスを浄化する触媒であって、白金(Pt)、パラジウム(Pd)又はロジウム(Rh)及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属元素を含む。

触媒成分中にこれらの貴金属が含まれると、部分酸化反応や水蒸気改質反応によって、内燃機関から排出されるHCやCO等から水素が発生する。

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、発明者らの知見に基づき、上記貴金属を触媒成分に用いることによって、特に、排気ガス中の低分子量飽和炭化水素、例えばメタンを主成分とするHCと、排気ガス中の水(H₂O)とから水素(H₂)を生成し、かつこの生成された水素の消費を抑制する。

【0014】

上記低分子量飽和炭化水素は、排気ガス中に存在するHCやCO等の還元剤の中でも特に燃焼しにくいものである。

しかし、本発明の好適形態においては、担体に触媒を被覆する場合、この担体の入口側には、炭化水素類及び／又は一酸化炭素を選択酸化する成分、代表的にはパラジウムを含む触媒を被覆し、また担体の出口側には、上記炭化水素類及び水から水素を生成する成分、代表的にはロジウムを含む触媒を被覆することにより、上記低分子量飽和炭化水素から高効率で水素を生成できる。

即ち、上記担体の入口側に被覆した触媒では、排気ガス中のNO_xを浄化する

還元成分のうち、排ガス中の酸素によって、酸素との反応性が高いHC及び／又はCOが燃焼（酸化）される。排気ガスには、燃焼しにくい低分子量飽和炭化水素を主成分とするHCが残り、このガスが上記担体の出口側に流入するため、出口側の触媒では、排気ガス中の水と反応して水素を高い効率で生成できる雰囲気になっていると推察される。

【0015】

上記低分子量飽和炭化水素から水素を生成する性能を向上させる成分としては、例えばRhとジルコニウム酸化物の混合物を挙げることができる。

【0016】

また、上記Rh担持ジルコニウム酸化物を含有する触媒を用いて、更に高効率で水素を生成するには、更にジルコニウム酸化物にアルカリ土類金属を含有させることが好ましく、その組成は、次式①



（式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、a及びbは、原子比率、cは、X及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす）で表されることが好ましい。

上記アルカリ土類金属を含ませることによって、上記Rhの電子状態を好適な状態に維持できるため、初期から耐久後まで、高い触媒活性を得ることができ、 H_2 生成能が向上する。

また、上記aが0.01未満になると、上記Xを添加することによる上記ジルコニウム酸化物の改質効果が十分に得られず、上記aが0.5を超えると、耐熱性が悪化し、触媒活性が低下してしまうことがある。

更に、上記 $a + b$ が1.0を超えると、上記ジルコニウム酸化物の構造安定性が低下し、上記Xが表面に析出し、Rhの触媒活性を低下させてしまうことがある。

【0017】

また、上記低分子量飽和炭化水素から水素を生成する性能を向上させる他の成分としては、Pdとセリウム酸化物の混合物を挙げることができ、これらを含む

した触媒は、水蒸気改質反応によって水素を生成することができる。

特に、上記Pdがセリウム酸化物に担持されると、Pdの水蒸気改質反応活性が向上する。

このとき、上記セリウム酸化物に担持されるPd量が、上記触媒に含まれる全Pd量の20～80重量%であることが好ましい。

20重量%未満では、水蒸気改質反応の改良効果が十分に得られず、また80重量%を超えると、Pdの分散性が悪化し、触媒活性が低下することがある。

【0018】

一方、HC改質反応や水蒸気改質反応等により生成された水素の消費を抑える成分としては、Ptとジルコニウム酸化物の混合物を挙げることができる。

上記Ptは、水素の解離吸着能が高く、ジルコニウム酸化物に担持されると、更にPtの水素消費を抑制することができる。

また、上記ジルコニウム酸化物に担持されるPt量は、上記触媒に含まれる全Pt量の10～30重量%であることが好ましい。

上記ジルコニウム酸化物に担持するPtが全Pt量の10重量%未満では、生成された水素の消費抑制効果が十分に得られず、また30重量%を超えると抑制効果が飽和してしまうことがある。

【0019】

更に、上記ジルコニウム酸化物は、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含むことが好ましく、その組成は、次式②



(式中、Yは、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン及び亜鉛から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、d及びeは、原子比率、fは、Y及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $d = 0.01 \sim 0.5$ 、 $e = 0.5 \sim 0.99$ 、 $d + e = 1$ を満たす)で表されることが好ましく、Ptの水素消費反応を抑制することができる。

上記dが0.01未満では、上記ジルコニウム酸化物に上記Yを添加した改質効果が十分に得られず、また上記dが0.5を超えると、耐熱性が悪化し、触媒

活性が低下することがある。更に、上記 $a + b$ が 1.0 を終えるとジルコニウム酸化物の構造安定性が低下し、上記 Y が表面に析出し、Pt の触媒活性が低下することがある。

【0020】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、触媒成分として Pt、Pd 及び固体酸性酸化物を含有させることが望ましい。

これらを触媒に含めることにより、A/F がストイキ～リッチに一定時間制御された際に、還元成分である HC 成分が強吸着され、一時的に他成分の活性金属への吸着が阻害される。その結果、水素の吸着量が低下し、その後の水素消費反応（例えば $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2 O$ ）の進行が緩和されると推察され、水素消費量を少なくすることができる。

このように、上記触媒成分に水素解離吸着能の高い Pt が含まれていても、余分な水素の消費を抑制することができ、更に、上記固体酸性酸化物と Pt 及び Pd とのインタラクションを高めることができ、よりいっそう水素の消費を抑えることができる。

【0021】

なお、上述のような本発明の触媒の形状としては、ハニカム状等の一体構造型担体に担持したものでよいし、上記触媒成分の粉末そのものをハニカム状等に成形してもよい。

一体構造型担体を用いる場合は、一般に、セラミック等のコーゼライト質のものが用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料から成るハニカム材料を用いてもよい。

上記触媒の形状をハニカム状にすることにより、触媒と排気ガスとの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑制できるため、自動車用排気ガス浄化用触媒として用いる場合に極めて有効である。

【0022】

また、ハニカム状の一体構造型担体に付着させる触媒成分のコート層の量は、触媒成分全体として触媒 1 L 当たり 50～400 g が好ましい。

触媒活性や触媒寿命の面からは、触媒成分担持層が多いほど好ましいが、コー

ト層が厚くなりすぎると、触媒成分担持層内部で反応ガスが拡散不良となり、触媒と十分に接触できなくなるため、活性に対する増量効果が飽和し、更にはガスの通過抵抗も大きくなってしまう。

【0023】

更に、上記PtとPdの含有量は、特に限定されるものではないが、触媒1L容量中1～40gであることが好ましい。

1g未満では、低温活性や浄化性能が十分に発現せず、また、40gを超えると、Pt及びPdの触媒活性が飽和してしまい、添加量に見合う性能の向上が得られず、経済性に乏しくなる場合がある。

このほかに、Pt及びPd以外の貴金属、例えばRhやIr等を含有してもよい。これらの含有量としては、Pt及びPdとを合わせた総含有量が上述の範囲内にあればよい。

【0024】

また、上記Pt及びPdは、上述の如く、上記触媒1L容量中1～40gを含有することが好適であるが、このうち該触媒全体に含まれる全Pt及びPd量の少なくとも50%以上、より好ましくは70%以上が、上記固体酸性酸化物と同一領域内で混在していることが好ましい。

例えば、上述のように、担体に触媒を被覆する場合には、Pt、Pd及び固体酸性酸化物を混合した粉末を被覆すれば、同一層、即ち同一領域内に混在させることができ、また上記触媒成分の粉末をハニカム状等に形成する場合には、Pt、Pd及び固体酸性酸化物を混合した粉末そのものを形成すれば、同一領域内に混在させることができる。

【0025】

更に、上記Pt及びPdは、含有量比が、重量比で0.01～1であることが好ましい。

0.01未満では、熱耐久性が低下して良好な三元性能を維持できず、1.0を超えると、Pt濃度が高すぎて、Ptの水素消費能が増大しすぎるため、有効に作用しないことがある。

更にまた、上記Pt及びPdは、上記固体酸性酸化物に、少なくとも5重量%

以上が担持されていることが好ましく、5重量%未満では、十分な水素消費抑制効果が得られない。

【0026】

上記固体酸性酸化物は、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 又は亜鉛 (Zn) 及びこれらの任意の組み合わせに係る元素のうち2種以上を組み合わせた複合酸化物を用いることが好ましい。

また、上記固体酸性酸化物の初期表面積は、1 g 当たり 10 m^2 以上、特に、 30 m^2 以上であることが好ましい。上記固体酸性酸化物に担持された Pt 及び Pd が活性を発現するには、ある程度の粒径を確保することが必要であり、1 g 当たり 10 m^2 未満では、初期活性が低下し、その有効性が失われてしまうことがある。

【0027】

更に、上記 Pt 及び Pd のうち、上記固体酸性酸化物に担持されていない Pt 及び Pd は、同一の担持材料に担持されていることが好ましい。

上記担持材料の具体例としては、多孔質材が好ましく、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

なお、図8は、上述のような本発明の排気ガス浄化用触媒の一例を示した横断面図である。

【0028】

次に、本発明の排気ガス浄化システムについて、詳細に説明する。

本発明の排気ガス浄化システムは、内燃機関の排気ガス通路の上流側に、本発明の排気ガス浄化用触媒を配置し、その下流側に少なくとも水素を還元材として NO_x を浄化する NO_x 浄化触媒を配置して成る。

【0029】

本発明の排気ガス浄化システムにおいては、 NO_x 浄化触媒での NO_x 浄化に用いる還元成分として、従来から主として用いられていた HC 及び CO の代わりに水素を用いることとし、そのガス（燃焼ガス及び／又は排気ガス）における水素が次式③

水素量／全還元剤量 ≥ 0.3 …③

で表されるガス組成によって規定されるように制御し、当該ガスをNO_x浄化触媒の入口ガスとして供給することにより、高いNO_x浄化性能を得ている。

【0030】

即ち、従来、自動車エンジンからの排気ガスや排ガス触媒を用いた場合の排ガス中の水素比率は、水素量／全還元剤量 < 0.3 であり、水素の比率が低く、水素を還元成分として有効利用することが不可能であったが、本発明ではこの比率を増大し、水素を有効利用しているのである。

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、特に、排気ガス中の低分子量飽和炭化水素を主成分とする炭化水素類と水とから水素を生成することにより、水素の比率を増大している。

なお、上記ガス組成は、水素／全還元剤量 ≥ 0.3 を満足すれば十分であるが、水素／全還元剤量 ≥ 0.5 とすることが更に好ましい。

【0031】

また、上述したガス組成の制御は、HC及びCOがNO_x浄化触媒の前でほとんど浄化処理されることを意味しており、この結果、本発明の浄化システムでは、たとえNO_x浄化触媒においてHC及びCOの浄化が行えなくても、浄化システム全体として十分に高いレベルのHC及びCO浄化性能が実現される。

また、HC及びCOがNO_x浄化触媒に流入する排気ガス中に残っている場合であっても、下流側のNO_x浄化触媒で還元剤として使用できる。

【0032】

更に、上記内燃機関の排気ガス中の低分子量飽和炭化水素の組成比率は、0.01～15容量%であることが好ましい。

上記組成比率が0.01～15容量%であると、排気ガス中の低分子量飽和炭化水素、特にメタンと、水から水素を生成する改質反応に好適な状態となり、水素生成効率を向上することができ、上記式③に示すようなガスを下流側のNO_x浄化触媒に供給することができる。

メタンの組成比が0.01容量%未満では、上記NO_x触媒に供給される水素量が不足し、十分なNO_x浄化性能が得られない。また、15容量%を超えると

水素生成量が飽和し、NO_x浄化性能の向上効果が得られないことがある。

【0033】

更にまた、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態においては、本発明の排気ガス浄化用触媒を通過する上記内燃機関の排気ガスの線速度が、0.1～0.5 cm/sec. であることが望ましい。

上記内燃機関の排気ガスの線速度は、次式④

$$\text{線速度 (Velocity) (cm/sec.)} = \text{排気ガス流量 (Exhaust Gas Volume) (cm}^3\text{/sec.)} / [\text{幾何学的表面積 (Geometrical Surface Area) (cm}^2\text{/cm}^3) \times \text{触媒容量 (Cat. Volume) (cm}^3\text{)}] \dots \text{④}$$

で表される。

線速度が0.1 cm/sec. 未満では、生成された水素が消費されてしまい、下流のNO_x浄化触媒に十分な水素を供給することができず、0.5 cm/sec. を超えると、水素消費抑制効果が飽和してしまうことがある。

上記排気ガスの線速度で本発明の排気ガス浄化用触媒を通過させれば、排気ガス温度が250℃以上であっても、上記低分子量飽和炭化水素を主成分とするHCと排気ガス中の水とから生成された水素を含む上記式③を満たすガスを下流側に確実に供給することができ、NO_x浄化触媒のNO_x浄化性能の向上を図ることができる。

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒を用いることにより、排気ガス中の水素ガスの濃度を高くしつつ、水素の消費を抑制し、かつ本発明の排気ガス浄化用触媒を流れるガスの速度を高くすることにより、更に水素消費を抑制するので、排気ガスが250℃以上であっても、下流側のNO_x浄化触媒に十分な水素を供給することができる。

【0034】

なお、上記排気ガス浄化システムのいずれの好適形態においても、上記排気ガス浄化用触媒が、A/Fをストイキ又はリッチに一定時間変動制御することが更に好ましい。

A/Fがリッチになったときに水素濃度が上昇するので、A/Fを変動制御す

れば、排気ガス中の水素濃度を容易にコントロールすることができる。

【0035】

図6に、上述した排気ガス浄化システムの一例を示す。

同図において、この排気ガス浄化システムは、エンジンの排気系において、排気ガス出口の直後に本発明の排気ガス浄化触媒の一例である水素生成触媒1を搭載位置1に配置し、その下流側にNO_x浄化触媒2を搭載位置2に配置して構成されている。

また、かかる水素生成触媒1はハニカム担体に触媒層を被覆して形成されているが、この担体の前段部分（上流側部分）には、排気ガス中のHCやCO等の還元成分とO₂等の酸化成分との反応性の高い選択酸化成分が被覆され、その後段には、メタンを主成分とするHCと排気ガス中のH₂OからH₂を生成する水素生成成分が被覆されている。一方、NO_x浄化触媒2としては、排気ガス中に含まれるNO_xを酸素過剰雰囲気で酸化吸収し、かつ還元剤が供給された時に吸収したNO_xを還元処理により浄化する、NO_x吸収浄化触媒を採用している。

なお、本発明の排気ガス浄化システムにおいては、NO_x浄化触媒2の上流に、酸素過剰雰囲気でNO₂を生成する触媒を配置することもできる。

【0036】

【実施例】

以下、本発明の排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システムについて実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0037】

〔触媒の調製〕

（実施例1）

活性アルミナに所定量のPdを含有する硝酸Pd水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末（粉末A）を得た。この粉末のPd担持濃度は、15.0重量%であった。

次に、粉末Aを800部、アルミナゾル（固形分として20%）を1000部、純水500部を磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。

このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3 L、900セル/2ミル）の排気ガス流入側に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、500℃で1時間焼成した。

また、カルシウムを含有するジルコニウム酸化物（ $\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ ）に所定量のRhを含有する硝酸Rh水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持ジルコニア粉末（粉末B）を得た。この粉末のRh担持濃度は、5.0重量%であった。

次に、粉末Bを800部、アルミナゾル（固形分として20%）を1000部、純水500部を磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.3 L、900セル/2ミル）の排気ガス流出側に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、500℃で1時間焼成した。

以上により、コート量重量272 g/L-担体（前段1/3がPd層、後段2/3がRh層）の触媒SRH1を得た。貴金属担持量は18.6 g/L-担体（Pdが11.5 g/L、Rhが7.1 g/L）であった。

【0038】

（実施例2～27）

各実施例について、表1及び表2に示した触媒組成にした以外は、実施例1と同様の操作を行い、触媒SRH2～27を得た。

また、得られた触媒のウオッシュコート層構造については、実施例1は図1、実施例2は図2、実施例3は図3、実施例4～27は図4に示した。

なお、表1中の触媒構造については、担体の排気ガス上流側部分が第1層と第2層、下流側部分が第3層と第4層に区分される。

【0039】

【表 1】

触媒仕様	触媒仕様	第一層	第二層	第三層	第四層
実施例1	SRH1	Pd/Al ₂ O ₃		Rh/CeO ₂ ZrO ₂	
実施例2	SRH2	Pd/Al ₂ O ₃		Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例3	SRH3	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	
実施例4	SRH4	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例5	SRH5	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例6	SRH6	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例7	SRH7	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例8	SRH8	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例9	SRH9	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例10	SRH10	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例11	SRH11	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例12	SRH12	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例13	SRH13	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例14	SRH14	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例15	SRH15	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例16	SRH16	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例17	SRH17	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例18	SRH18	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例19	SRH19	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例20	SRH20	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例21	SRH21	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例22	SRH22	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例23	SRH23	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例24	SRH24	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例25	SRH25	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例26	SRH26	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例27	SRH27	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CeO ₂	Rh/CeO ₂ ZrO ₂	Pt/WO ₃ ZrO ₂
実施例28	NR1	Pd/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃	-	-	-
比較例1	TWC1	Pd/Al ₂ O ₃	-	-	-

【0040】

【表 2】

触媒仕様	触媒仕様	担体 (cell/mil)	線速度 (cm/sec.)	(g/L)		
				Pd	Pt	Rh
実施例1	SRH1	900/2	0.35	11.5	—	7.1
実施例2	SRH2	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例3	SRH3	900/2	0.35	11.5	—	7.1
実施例4	SRH4	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例5	SRH5	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例6	SRH6	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例7	SRH7	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例8	SRH8	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例9	SRH9	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例10	SRH10	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例11	SRH11	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例12	SRH12	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例13	SRH13	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例14	SRH14	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例15	SRH15	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例16	SRH16	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例17	SRH17	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例18	SRH18	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例19	SRH19	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例20	SRH20	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例21	SRH21	600/4	0.15	10.9	0.53	7.1
実施例22	SRH22	1200/2	0.45	10.9	0.53	7.1
実施例23	SRH23	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例24	SRH24	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例25	SRH25	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例26	SRH26	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例27	SRH27	900/2	0.35	10.9	0.53	7.1
実施例28	NR1	400/6	—	3.9	—	0.25
比較例1	TWC1	100/10	0.05	18.5	—	—

【0041】

【NO_x 浄化触媒の調製】

(実施例 28)

硝酸 Pd 水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中 400℃ で 1 時間

焼成して、Pd 担持アルミナ粉末（粉末C）を得た。この粉末のPd濃度は5.0重量%であった。

また、硝酸Rh水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末（粉末D）を得た。この粉末のRh濃度は3.0重量%であった。

更に、炭酸ランタンと炭酸バリウムと炭酸コバルトの混合物にクエン酸を加え、乾燥後700℃で焼成し、粉末（粉末E）を得た。この粉末は金属原子比でLa/Ba/Co=2/7/10であった。

次に、粉末Cを347g、粉末Dを58g、粉末Eを360g、アルミナ粉末を136g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間を1時間とした。

このスラリーをコージェライト質モノリス担体（1.3L、400セル/6ミル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量200g/L-担体（触媒NR0）を得た。

更に、この触媒NR0に酢酸バリウム水溶液を含浸し、BaOとして35g/L担持した触媒NR1を得た。

【0042】

（比較例1）

表1に示した触媒組成にした以外は、実施例1と同様の操作を行い、触媒TW C1を得た。

得られた触媒のウォッシュコート層構造については、図5に示した。

【0043】

〔試験例1〕排気ガス浄化システムの構築及び性能評価

実施例1～28及び比較例1で得られた触媒を用い、図6に示す排気ガス浄化システムを構築し、以下に示す評価条件で実施例29～55及び比較例2のエミッション評価を行った。また、触媒の配置と、該エミッション評価の結果を表3に示した。

【0044】

耐久条件

エンジン排気量 3000cc
燃料 日石ダッシュガソリン (Pb=0mg/usg, S
=30ppm以下)
触媒入口ガス温度 650℃
耐久時間 50時間

【0045】

性能評価条件

触媒容量 1: H₂生成触媒 1.3L
2: NO_x浄化触媒 1.3L
評価車両 日産自動車株式会社製 直噴1.8Lエンジン

【0046】

【表 3】

	搭載位置		残存率(%)		
	1	2	HC	CO	NOx
実施例29	SRH1	NR1	1.2	1.9	2.4
実施例30	SRH2	NR1	1.2	1.9	2.3
実施例31	SRH3	NR1	1.1	1.8	2.3
実施例32	SRH4	NR1	1.1	1.9	2.3
実施例33	SRH5	NR1	1.0	1.8	2.3
実施例34	SRH6	NR1	0.9	1.8	2.2
実施例35	SRH7	NR1	1.2	1.7	2.2
実施例36	SRH8	NR1	1.2	1.7	2.3
実施例37	SRH9	NR1	1.2	1.6	2.2
実施例38	SRH10	NR1	1.1	1.6	2.2
実施例39	SRH11	NR1	1.1	1.9	2.1
実施例40	SRH12	NR1	1.1	1.9	2.1
実施例41	SRH13	NR1	1.1	1.8	2.0
実施例42	SRH14	NR1	1.0	1.8	2.0
実施例43	SRH15	NR1	1.0	1.7	1.9
実施例44	SRH16	NR1	1.0	1.7	1.9
実施例45	SRH17	NR1	1.0	1.6	2.0
実施例46	SRH18	NR1	1.2	1.9	2.4
実施例47	SRH19	NR1	1.3	1.9	2.4
実施例48	SRH20	NR1	1.3	1.9	2.3
実施例49	SRH21	NR1	1.2	1.8	2.3
実施例50	SRH22	NR1	1.2	1.8	2.2
実施例51	SRH23	NR1	1.2	1.7	2.2
実施例52	SRH24	NR1	1.1	1.7	2.1
実施例53	SRH25	NR1	1.2	1.6	2.1
実施例54	SRH26	NR1	1.2	1.6	2.0
実施例55	SRH27	NR1	1.1	1.6	2.0
比較例2	TWC1	NR1	4.2	7.1	7.3

【0047】

更に、実施例29と比較例2について、 H_2 生成挙動を比較し、結果を図7に示した。

なお、図7のA、B及びCはLA4モードの各バックで排出される H_2 量を示す。

【0048】

比較例に比べ実施例については、触媒活性が高く、酸素過剰雰囲気下においても H_2 を用いて NO_x を浄化処理でき、燃費性能に優れ、同時にHC、CO浄化性能と NO_x 浄化性能とを高い転化率で両立することができることが確認できた。

【0049】

[触媒の調製]

(実施例56)

タングステン酸アンモニウム水溶液と市販のチタニアゾルを混合し、得られた沈殿物を焼成し、WとTiを等モル量含有するW-Ti酸化物粉末（粉末A）を調製した。

更に、粉末Aにジニトロジアンミン白金水溶液と硝酸パラジウム水溶液を含浸し、 $150^{\circ}C$ で12時間乾燥した後、 $400^{\circ}C$ で1時間焼成して、Pt・Pd担持W-Ti酸化物粉末（粉末B）を得た。この粉末Bの貴金属濃度は4.0重量%、 $Pt/Pd=0.2$ であった。

同様にして、活性アルミナ粉末にジニトロジアンミン白金水溶液と硝酸パラジウム水溶液を含浸し、 $150^{\circ}C$ で12時間乾燥した後、 $400^{\circ}C$ で焼成して、Pt・Pd担持活性アルミナ粉末（粉末C）を得た。この粉末Cの貴金属濃度も粉末Bと同様、4.0重量%、 $Pt/Pd=0.2$ とした。

このスラリー液をコージェライト質モノリス担体（0.1L、400セル/平方インチ）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、 $500^{\circ}C$ で1時間焼成し、コート量重量100g/L-担体の触媒Aを得た。貴金属担持量は4.0g/L-担体であった。

【0050】

(実施例57)

粉末AのWをAlとし、Al-Ti酸化物（ $Al/Ti=1/1$ ）とした以外は、実施例29と同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0051】

(比較例3)

粉末Bの代わりに粉末Cを全量用い、Pt及びPdがすべて活性アルミナ上に

担持され、粉末Aを含まないこととした以外は、実施例 2 9 と同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0052】

(比較例 4)

粉末Aをあらかじめモノリス担体にコート量重量 50 g/L-担体相当コートした後、粉末Cをコートし、Pt及びPdが粉末Aと独立して存在することとした以外は、比較例 2 と同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0053】

(比較例 5)

粉末B及び粉末Cのそれぞれの貴金属担持量を変更せずに、PtとPdの比率を $Pt/Pd = 2.0$ とした以外は、実施例 2 9 と同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0054】

【試験例 2】水素消費量の評価

上記実施例 5 6、5 7 及び比較例 3 ~ 5 の排気ガス浄化用触媒について、モデルガスによるリッチ・リーン切り替え (各 10 sec.) モードでの水素消費量評価を行った。

評価温度は 400℃、ガス流用 20 L/min. ($SV = 12,000 h^{-1}$ 相当) とした。ガス組成は表 4 に示した。

【0055】

【表 4】

ガス種	リッチ	リーン
C3H6	1000ppm	1000ppm
H2	1%	0
O2	0.50%	3%
N2	残部	残部

【0056】

上記実施例56、57及び比較例3～5で検討された排気ガス浄化用触媒の貴金属担持量（触媒1L中におけるPt、Pdの含有量）と固体酸性酸化物の特徴、また、触媒の水素消費量評価結果を実施例と比較例の相対比の形で比較し、それぞれ表5及び図9に示した。

【0057】

【表5】

	コート種	貴金属	個体酸	特徴
実施例56		4g/L Pt/Pd=0.2	W-Ti 50g/L	
実施例57		4g/L Pt/Pd=0.2	Al-Ti 50g/L	
比較例3		4g/L Pt/Pd=0.2		固体酸性酸化物含まず
比較例4	表	4g/L(Pt/Pd=0.2)		Pt,Pd と W-Ti酸化物が独立
	内		W-Ti 50g/L	
比較例5		4g/L Pt/Pd=2.0	W-Ti 50g/L	Pt/Pd比が範囲外

【0058】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、排気ガス浄化用触媒において、排気ガス中の低分子量飽和炭化水素と水から水素を生成し、また排気ガス中の水素の消費を抑制することとしたため、HC及びCOの浄化効率を十分に高め、特に酸素を過剰に含む排気ガス中のNO_xを高効率で浄化する排気ガス浄化用触媒及びそのシステムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の排気ガス浄化用触媒の一例を示す縦断面図である。

【図2】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す横断面図である。

【図 3】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す横断面図である。

【図 4】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す横断面図である。

【図 5】

従来の排気ガス浄化用触媒の一例を示す横断面図である。

【図 6】

本発明の排気ガス浄化システムの一例を示すシステム構成図である。

【図 7】

実施例及び比較例の H_2 生成挙動を比較したグラフである。

【図 8】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す部分横断面図である。

【図 9】

実施例及び比較例の H_2 消費特性を比較したグラフである。

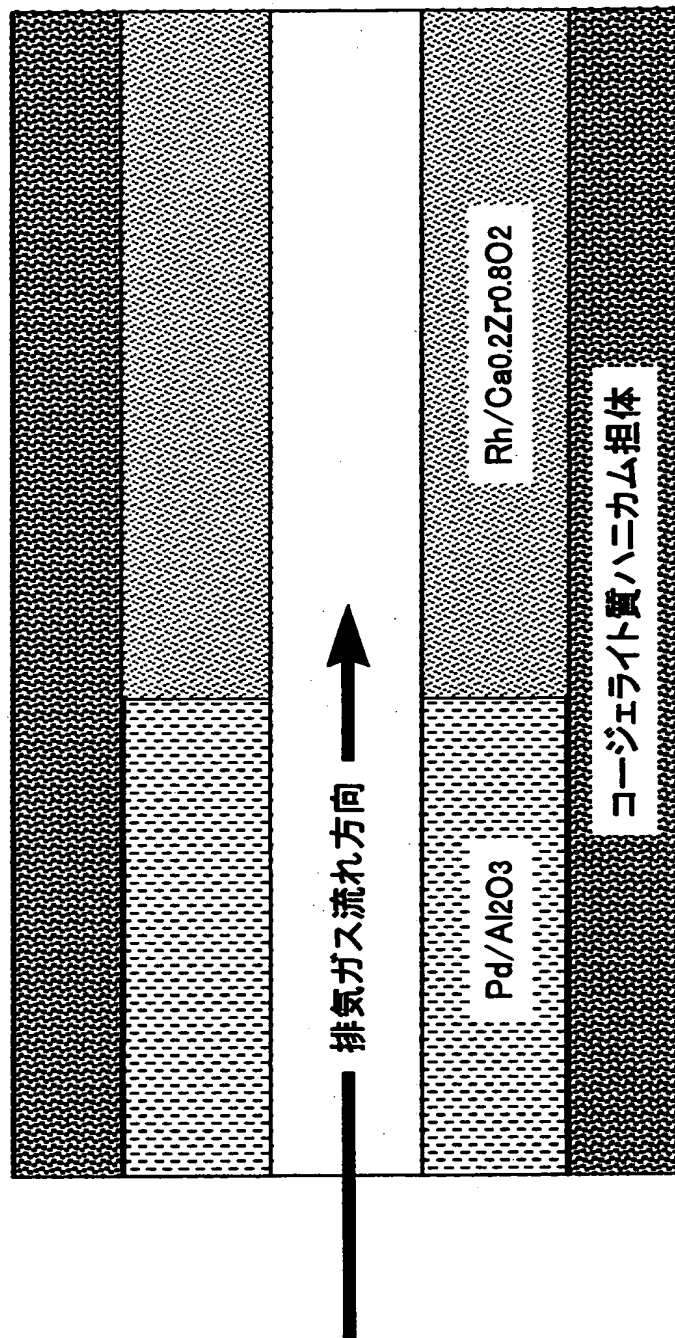
【符号の説明】

- 1 水素生成触媒
- 2 NO_x 浄化触媒

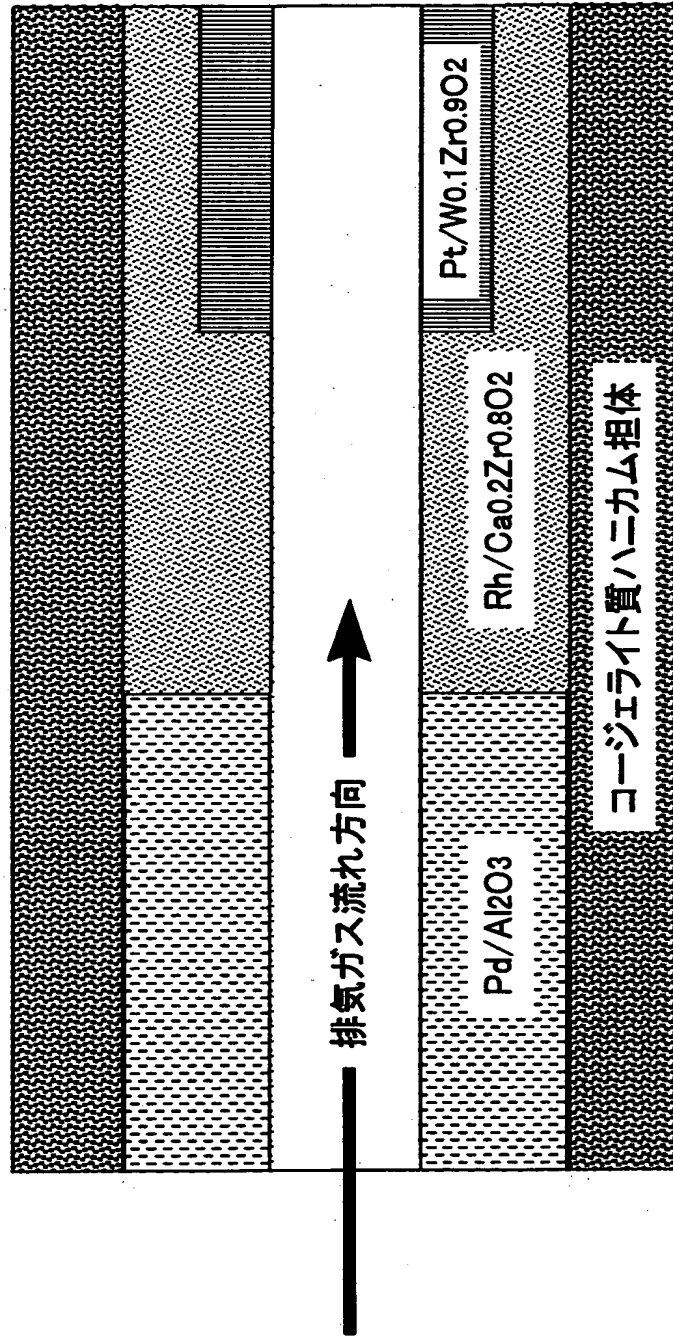
【書類名】

図面

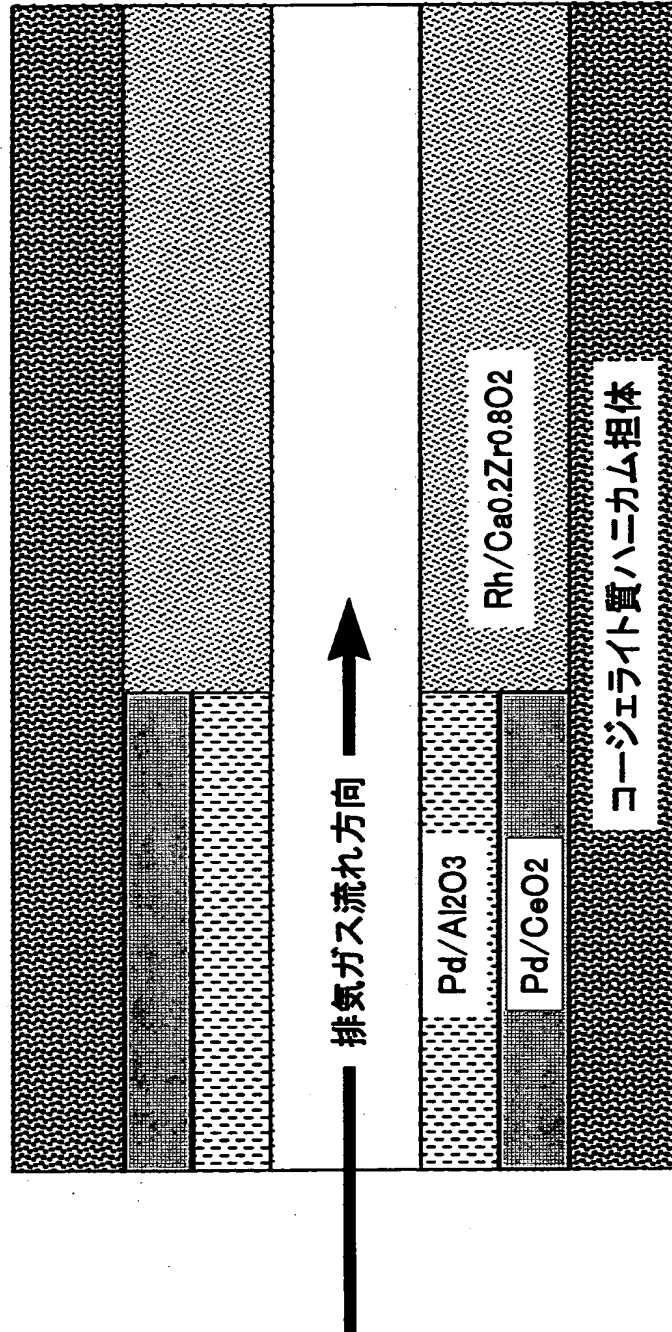
【図 1】



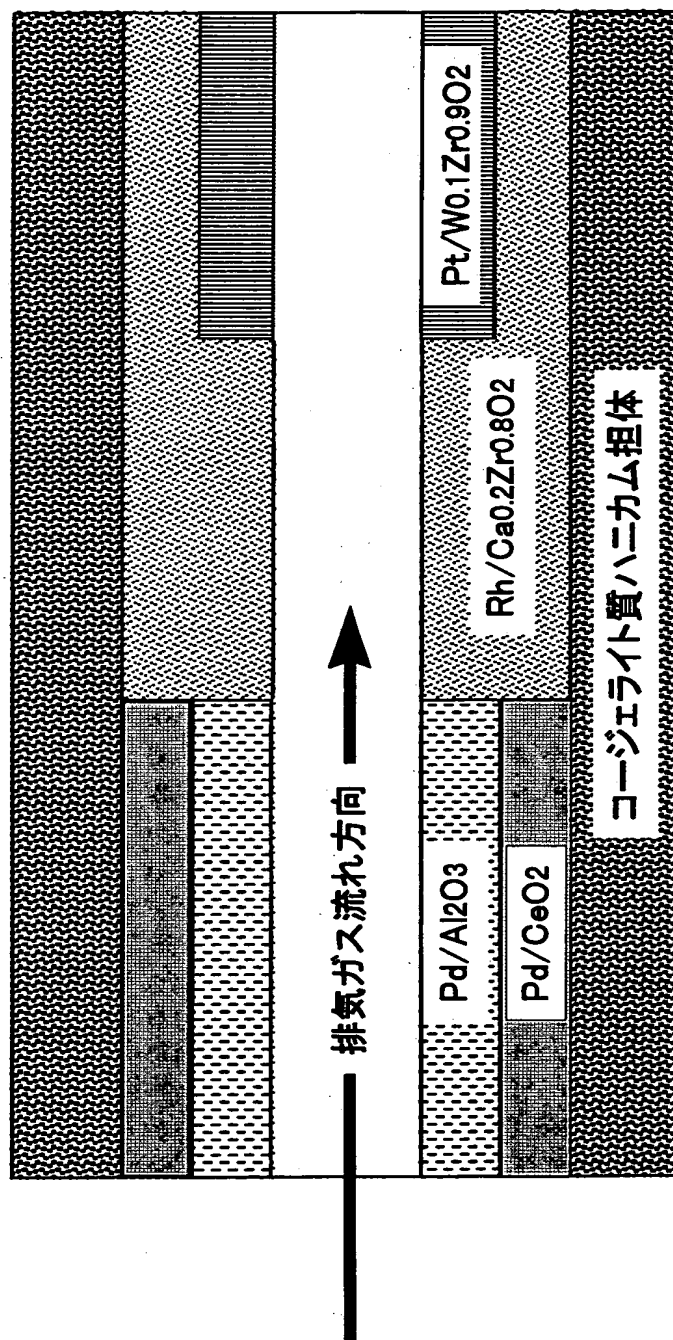
【図 2】



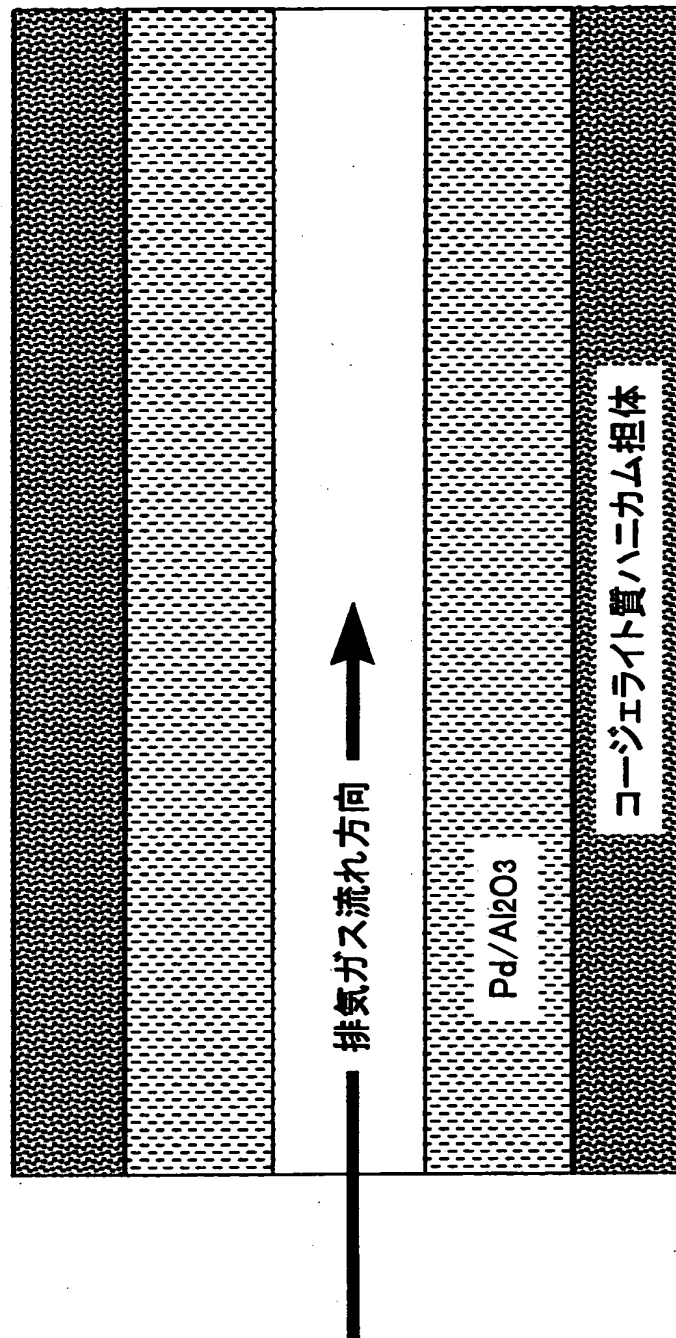
【図 3】



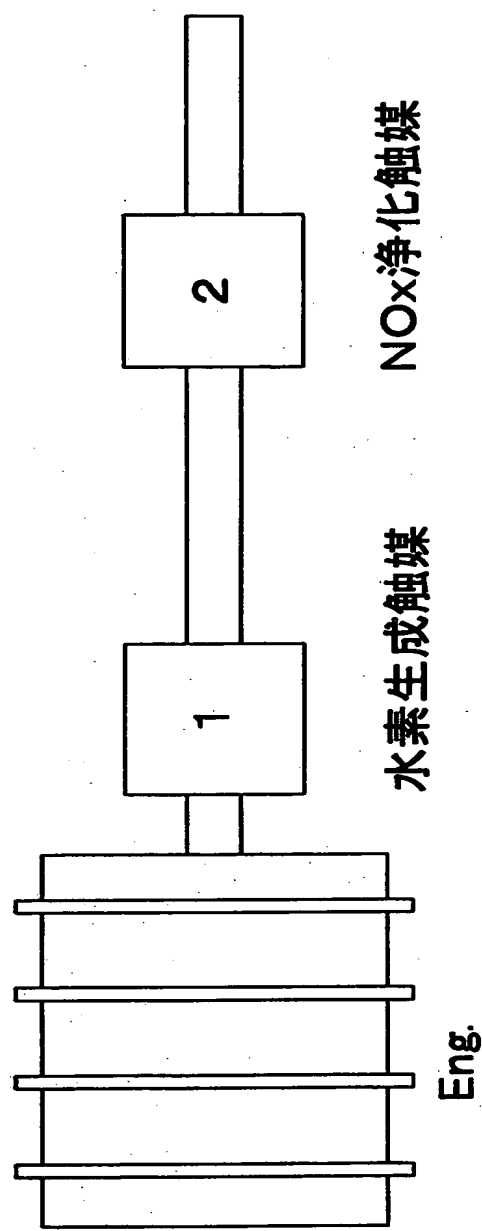
【図 4】



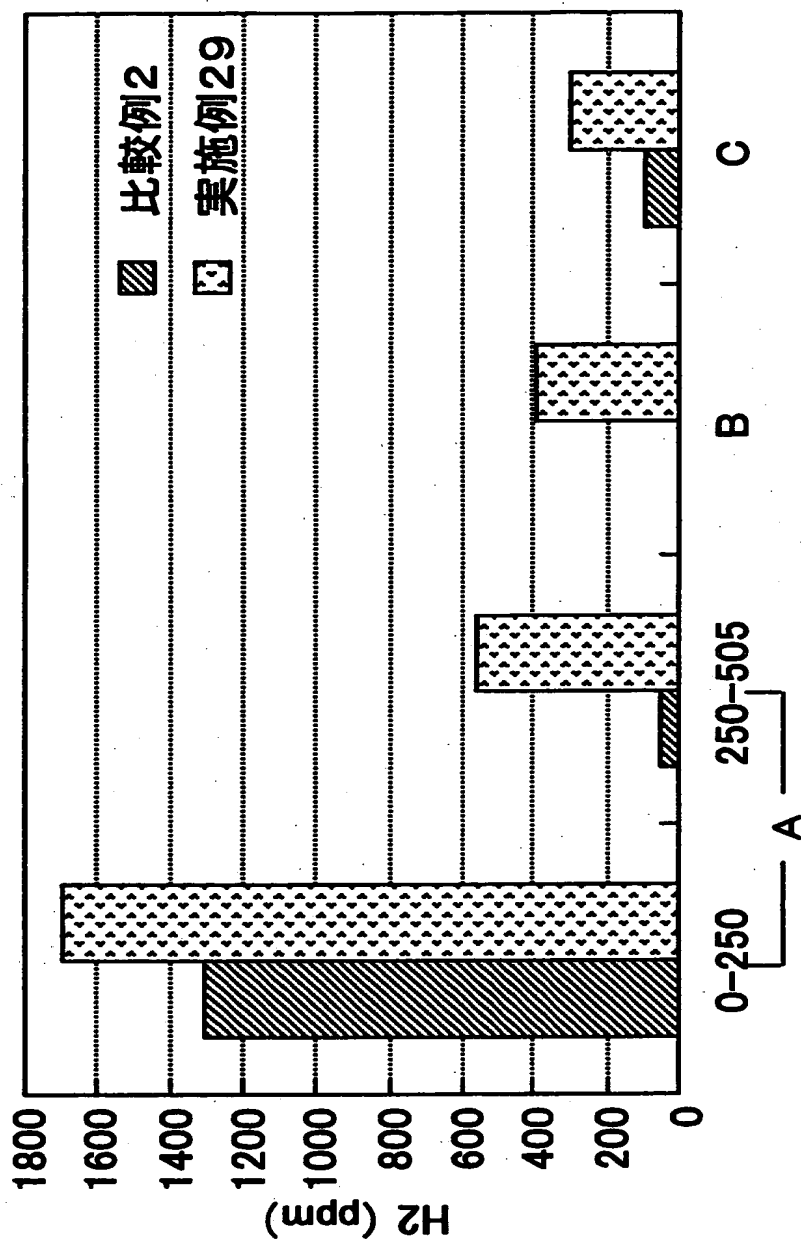
【図 5】



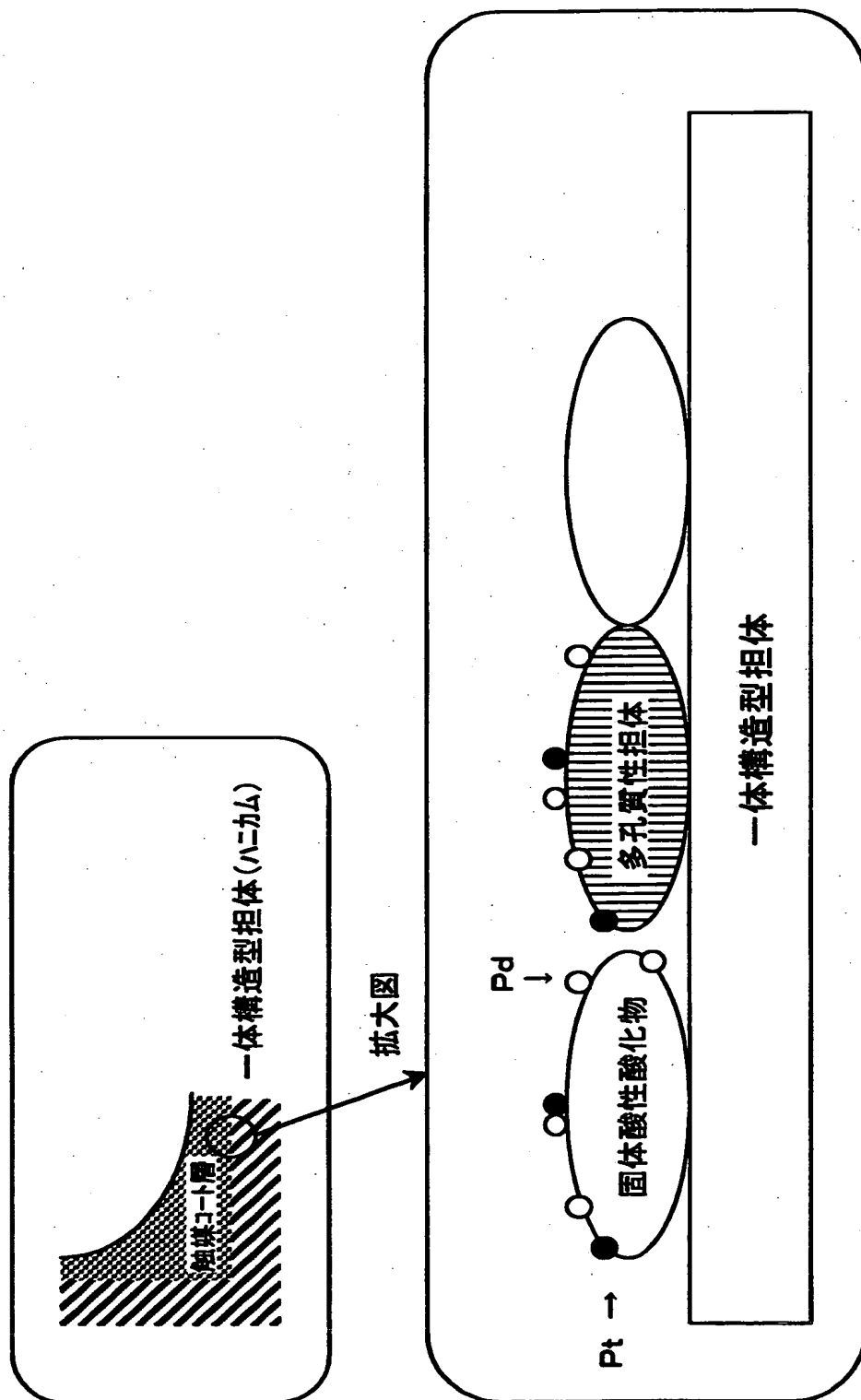
【図 6】



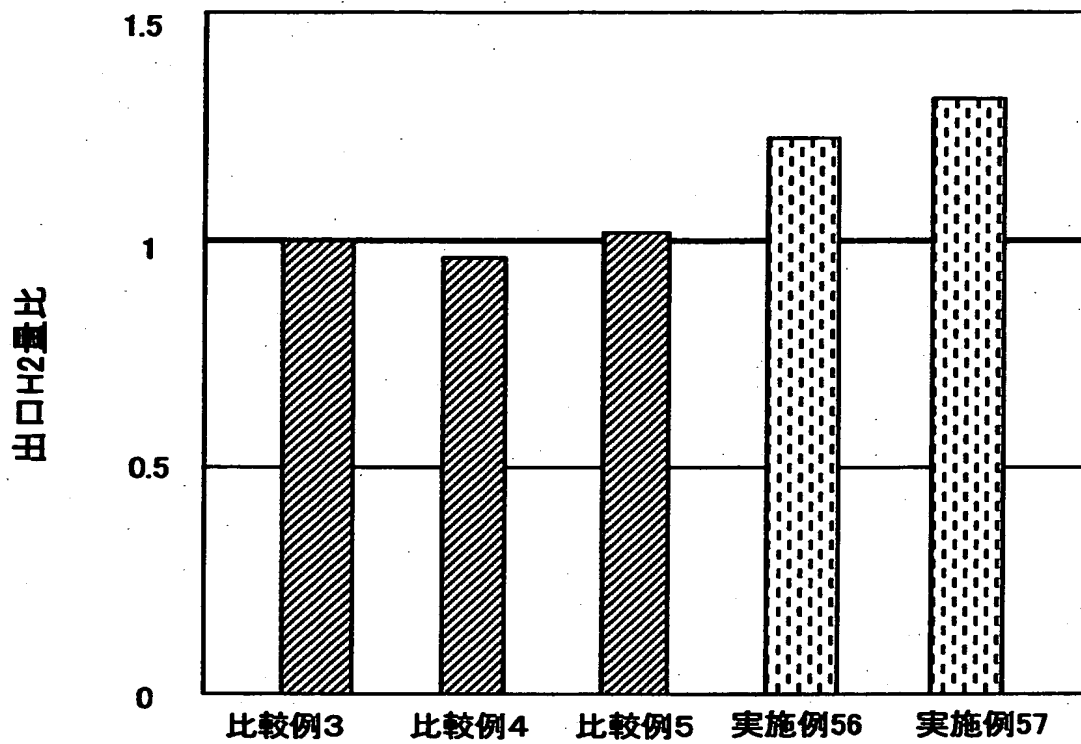
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 排気ガスのHC及びCOの浄化効率を十分に高め、特に酸素を過剰に含む排気ガス中のNO_xを高効率で浄化する排気ガス浄化用触媒及びそのシステムを提供すること。

【解決手段】 白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属を含有し、内燃機関から排出される排気ガス中の、低分子量飽和炭化水素を主成分とする炭化水素類及び水から水素を生成する排気ガス浄化用触媒である。

内燃機関の排気ガス通路の上流側に、上記排気ガス浄化用触媒を配置し、その下流側に、少なくとも水素を還元剤として窒素酸化物を浄化するNO_x浄化触媒を配置して成る排気ガス浄化システムである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名	日産自動車株式会社